

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. September 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/087842 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 77/26**,  
C07F 7/08, 7/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001968

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Februar 2005 (24.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102004011992.9 11. März 2004 (11.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-  
CHE INDUSTRIE GMBH** [DE/DE]; Zielstattstr. 20,  
81379 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DELICA, Sabine**  
[DE/DE]; Sonnwendjochstr. 72, 81825 München (DE).  
**SCHÄFER, Oliver** [DE/DE]; Hermann-Hiller-Str.65,  
84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** usw.; c/o Wacker-Chemie  
GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

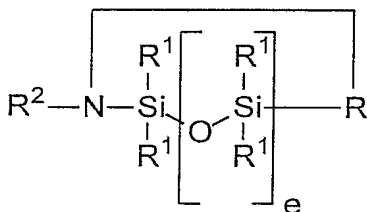
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONTINUOUS PRODUCTION OF AMINOFUNCTIONAL SILOXANES

(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON AMINOFUNKTIONELLEN SILOXANEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to a method for continuous  
production of aminofunctional siloxanes of general formula (III),  
(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>k</sub>(R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub>)<sub>m</sub>(R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>p</sub>(R<sup>1</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>q</sub> [O<sub>1/2</sub>SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-R-NH<sub>2</sub>]<sub>s</sub>  
[O<sub>1/2</sub>H]<sub>t</sub> (III), whereby organosiloxanes of general formula (IV)  
(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>k</sub>(R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub>)<sub>m</sub>(R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>p</sub>(R<sup>1</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>q</sub> [O<sub>1/2</sub>H]<sub>t</sub> (IV), are reacted with  
cyclic silazanes of general formula (V), whereby the silazane of general  
formula (V) and the organosiloxane of general formula (IV) are continuously  
fed to a reactor, mixed therein, reacted together and then removed from the  
reactor zone. R, R<sup>x</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, e, s, t, r, k, m, p and q have the meanings given

in claim 1.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von aminofunktionellem  
Organosiloxan der allgemeinen Formel III, (SiO<sub>4/2</sub>)<sub>k</sub>(R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub>)<sub>m</sub>(R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>p</sub>(R<sup>1</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>q</sub> [O<sub>1/2</sub>SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-R-NH<sub>2</sub>]<sub>s</sub> [O<sub>1/2</sub>H]<sub>t</sub> (III), bei dem  
Organosiloxan allgemeinen Formel IV (SiO<sub>4/2</sub>)<sub>k</sub>(R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub>)<sub>m</sub>(R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>p</sub>(R<sup>1</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>q</sub> [O<sub>1/2</sub>H]<sub>t</sub> (IV), mit cyclischem Silazan der all-  
gemeinen Formel V umgesetzt wird, wobei das Silazan der allgemeinen Formel V und das Organosiloxan der allgemeinen Formel  
IV kontinuierlich einem Reaktor zugeführt werden, dort vermischt werden, miteinander reagieren und anschließend aus dem Reak-  
torbereich entfernt werden und wobei R, R<sup>x</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, e, s, t, r, k, m, p und q die Bedeutungen aus Anspruch 1 aufweisen.

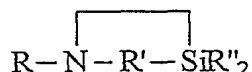
WO 2005/087842 A1

## Kontinuierliche Herstellung von aminofunktionellen Siloxanen

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von aminofunktionellen Siloxanen unter Einsatz von cyclischen Silazanen.

Aminoalkyl-polysiloxane und Aminoalkyl-siliconharze sind in vielen Anwendungsbereichen brauchbar, einschließlich der Herstellung von Polyimiden und Polyetherimiden. Die kommerzielle Verwendung dieser Verbindungen in grösserem Masstab wird jedoch durch ein relativ teures Herstellungsverfahren verhindert.

Bekannt aus US-A-3146250 und DE 10051886 A ist ein Verfahren, welches von speziellen cyclischen Silazanen der allgemeinen Formel I ausgeht, welche mit HO-Si-Gruppen einer Siliconkomponente reagieren können.



(I)

Dabei ist R' eine Kohlenstoffkette mit mindestens 3 und maximal 6 Kohlenstoffatomen, R'' ist ein Kohlenwasserstoffrest und der Rest R am Stickstoff ist entweder Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoffrest oder ein Organosilylrest der allgemeinen Formel (Amin-R<sup>1</sup>-)Y<sub>2</sub>Si-, wobei Y und R<sup>1</sup> für Kohlenwasserstoffreste stehen. Ist der Rest R Wasserstoff, so erhält man ein unsubstituiertes cyclisches Silazan, welches zur Funktionalisierung von Hydroxy-terminierten Silanolen eingesetzt werden kann. Der Vorteil der Reaktion dieser cyclischen Silazane ist, daß diese aufgrund ihrer Ringspannung bei erhöhten Temperaturen sehr schnell mit Si-OH-Gruppen

quantitativ reagieren. Dabei liegen die Reaktionszeiten z.T. im einstelligen Minutenbereich.

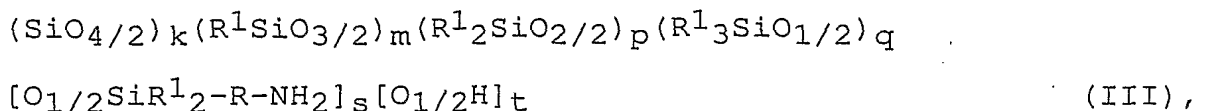
Nachteilig an der bisher bekannten diskontinuierlichen Herstellung von z.B. linearen alpha, omega-substituierten

5 Siliconölen ist jedoch, daß diese zum Erreichen kurzer Reaktionszeiten auf Temperaturen von etwa 60 - 140 °C aufgeheizt werden müssen. Dies ist vor allen Dingen bei den Siliconölen der Fall, welche nur einen geringen Anteil an Amingruppen tragen, da hier die Reaktion wegen der geringen  
10 Reaktion der Reaktanden bei Raumtemperatur äußerst langsam abläuft. Dies hat jedoch den technischen Nachteil, daß die eigentlichen Reaktionszeiten bei erhöhten Temperaturen zwar sehr gering sind, die Zeit zum Aufheizen der Reaktionsmischung bzw. zum Abkühlen der Produktmischung gerade im technischen  
15 Maßstab sehr lang ist und so den Vorteil der Reaktivität der cyclischen Silazane zunichte machen kann. Es wurde daher nach einem Verfahren gesucht, welches es gestattet cyclische Silazane mit Si-OH funktionellen Gruppen sehr schnell zu aminofunktionellen Siloxanen umzusetzen.

20

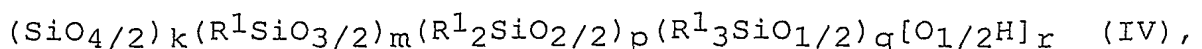
Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von aminofunktionellem Organosiloxan der allgemeinen Formel III,

25

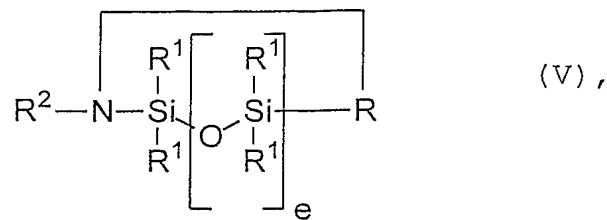


bei dem Organosiloxan allgemeinen Formel IV

30



mit cyclischem Silazan der allgemeinen Formel V



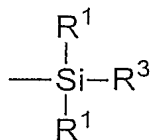
umgesetzt wird, wobei

R einen divalenten Si-C und Si-N gebundenen, gegebenenfalls Cyano- oder halogensubstituierten C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoff-Rest, in dem eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylen-einheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -C(=O)-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR<sup>x</sup>- ersetzt sein können und in dem eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können, wobei zwischen Silicium-Atom und Stickstoffatom des Ringes mindestens 3 und maximal 6 Atome angeordnet sind,

**R<sup>x</sup>** Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest,

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR<sup>x</sup><sub>2</sub>, -COOH, -COOR<sup>x</sup>, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR<sup>x</sup><sub>2</sub> substituierten Si-C gebundenen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR<sup>x</sup>- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können,

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder einen Rest der allgemeinen Formel VIII sein kann



(VIII),

wobei

- $\text{R}^3$  Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NR}^x$  oder  
 5 Halogen substituierten  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest,  
 $e$  Werte von größer oder gleich 0,  
 $s$  Werte von mindestens 1,  
 $r$  Werte von mindestens 1,  
 $s + t$  den Wert von  $r$  und  
 10  $k + m + p + q$  Werte von mindestens 2 bedeuten,  
 wobei das Silazan der allgemeinen Formel V und das  
 Organosiloxan der allgemeinen Formel IV kontinuierlich einem  
 Reaktor zugeführt werden, dort vermischt werden, miteinander  
 reagieren und anschließend aus dem Reaktorbereich entfernt  
 15 werden.

Durch diese Verfahrensweise gelingt es, die benötigten  
 Komponenten in sehr kurzer Zeit auf die gewünschten  
 Reaktionstemperaturen zu erwärmen, wobei gleichzeitig eine  
 20 Vermischung stattfindet. Die aus dem Reaktor austretenden  
 Produkte können wegen des geringen Volumens anschließend schnell  
 und effektiv abgekühlt werden. Das benötigte Reaktorvolumen  
 kann durch die geringen Verweilzeiten sehr klein gehalten  
 werden, wobei gleichzeitig die herstellbaren Mengen sehr gross  
 25 werden können. Gleichzeitig können im Reaktorraum durch die  
 Einwirkung erhöhter Temperaturen eventuell verbunden mit Vakuum  
 unerwünschte Verunreinigungen eines Reaktanden gezielt entfernt  
 werden. Dies kann entweder nach der Zugabe oder vor der Zugabe  
 des zweiten Reaktanden erfolgen.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass bedingt durch das hohe Oberflächen/Volumenverhältnis im kontinuierlich gefahrenen Reaktor das Produkt gleichzeitig z.B. mit Stickstoff inertisiert bzw. gesättigt werden kann, wodurch der in den Edukten enthaltene Sauerstoff verdrängt wird. Somit ist das entstehende Amin deutlich vergilbungsärmer.

Die eingesetzten cyclischen Silazane der allgemeinen Formel V können einfach und in hohen Ausbeuten hergestellt werden.

Sie reagieren auch ohne die Entstehung von Nebenprodukten mit hydroxyfunktionellen Siloxanen der allgemeinen Formel IV ohne die Verwendung spezieller Katalysatoren.

Im cyclischem Silazan der allgemeinen Formel V kann R aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, geradkettig oder verzweigt sein. R ist vorzugsweise ein unverzweigter C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest, der substituiert sein kann mit Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor. Vorzugsweise sind zwischen Silicium-Atom und Stickstoffatom des Ringes 3 Atome angeordnet.

Die C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffreste und C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyreste R<sup>1</sup> können aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, geradkettig oder verzweigt sein. R<sup>1</sup> weist vorzugsweise 1 bis 12 Atome, insbesondere 1 bis 6 Atome, vorzugsweise nur Kohlenstoffatome, oder ein Alkoxysauerstoffatom und sonst nur Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise ist R<sup>1</sup> ein geradkettiger oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest. Besonders bevorzugt sind die Reste Methyl, Ethyl, Phenyl, Vinyl und Trifluorpropyl.

Der Rest R<sup>2</sup> ist vorzugsweise Wasserstoff oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> Kohlenwasserstoffrest oder ein Rest der allgemeinen Formel VIII. Als Rest R<sup>3</sup> ist ein Aminoalkylrest bevorzugt. Ganz

besonders bevorzugt ist als Rest  $R^2$  Wasserstoff, Methyl oder ein Rest der allgemeinen Formel VIII.  $E$  ist bevorzugt 0 oder 1, ganz besonders bevorzugt 0.

- 5 Bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel III hergestellt, bei denen  $R$  einen Propylenrest bedeutet und  $R^1$  Methyl, Ethyl, Phenyl, Vinyl oder Trifluorpropyl bedeutet.

Das aminofunktionelle Organosiloxan der allgemeinen Formel III  
10 kann linear, cyclisch oder verzweigt sein. Die Summe von  $k$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $s$  und  $t$  ist vorzugsweise eine Zahl von 2 bis 20000, insbesondere 8 bis 1000. Um eine Reaktion zwischen dem Organosiloxan der allgemeinen Formel IV und dem Silazan zu ermöglichen, muß  $r > 0$  sein, d.h. das Organosiloxan der  
15 allgemeinen Formel IV muss Hydroxy-Gruppen enthalten.

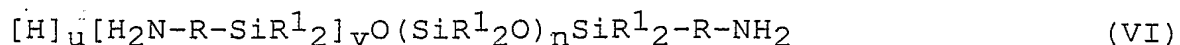
Eine bevorzugte Variante für ein verzweigtes Organosiloxan der allgemeinen Formel III ist Organosilicon-Harz. Dieses kann aus mehreren Einheiten bestehen, wie in der allgemeinen Formel III  
20 angedeutet ist, wobei die Molprozentage der enthaltenen Einheiten durch die Indizes  $k$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$  und  $t$  bezeichnet werden. Bevorzugt ist ein Wert von 0,1 bis 20 % an Einheiten  $r$ , bezogen auf die Summe von  $k$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$  und  $r$ . Gleichzeitig muß aber auch  $k + m > 0$  sein. Beim Organosiloxanharz der allgemeinen Formel  
25 III muß  $s > 0$  sein und  $s + t$  gleich  $r$  sein.

Bevorzugt sind hierbei Harze, bei denen  $5 \% < k + m < 90 \%$ , bezogen auf die Summe von  $k$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$  und  $t$  ist und vorzugsweise  $t$  gleich 0 ist. In einem besonders bevorzugten  
30 Fall ist der Rest  $R$  ein Propylrest und  $R^1$  ist ein Methylrest.

Will man hier Harze herstellen, welche nur einen definierten Amingehalt haben, so wählt man die stöchiometrischen

Verhältnisse zwischen Harz und cyclischem Silazan so, daß der gewünschte Amingehalt erreicht wird. Restliche Si-OH Gruppen können gegebenenfalls im Produkt verbleiben.

- 5 Eine weitere bevorzugte Variante für ein aminofunktionelles Organosiloxan der allgemeinen Formel III ist lineares Organosiloxan der allgemeinen Formel VI,



10

das aus Organosiloxan der allgemeinen folgenden Formel VII



- 15 mit cyclischem Silazan der vorstehenden allgemeinen Formel V hergestellt wird, wobei  
u die Werte 0 oder 1,  
v die Werte 1 - u und  
n eine Zahl von 1 bis 20000 bedeuten.

20

Vorzugsweise hat u den Wert 0.

n weist vorzugsweise Werte von 1 bis 20000, insbesondere 8 bis 2000 auf.

- Wenn ein Gemisch von Ausgangsverbindungen der allgemeinen  
 25 Formel VII eingesetzt wird, bezeichnet der Wert von n den Durchschnitt der Polymerisationsgrade der vorhandenen Silanole der allgemeinen Formel VII.

- Die so dargestellten linearen Organosiloxane der allgemeinen  
 30 Formel VI können im wesentlichen durch 3 verschiedene Größen charakterisiert werden:

- Viskosität (bzw. Molekulargewicht)
- Amingehalt



-Grad der Aminofunktionalität der Endgruppen

Von diesen Grössen können jedoch bei linearem Organosiloxan der allgemeinen Formel VI nur zwei unabhängig voneinander variiert werden, d.h. bei festgelegter Viskosität und Funktionalität ist der Amingehalt festgelegt. Bei festgelegtem Amingehalt und Viskosität ist die Funktionalität festgelegt und bei festgelegtem Amingehalt und Funktionalität ist die Viskosität festgelegt.

Will man nun lineares Organosiloxan der allgemeinen Formel VI herstellen, bei denen der Grad der Funktionalisierung keine Rolle spielt, d.h. daß im Falle der Siliconöle diese keine Funktionalität von 2 aufweisen müssen, sondern nur durch den Gesamt-Amingehalt und ihre Viskosität beschrieben werden, so wird als Siliconkomponente ein geeignetes Organosiloxan der allgemeinen folgenden Formel VII gewählt, welche dem Endprodukt die gewünschte Viskosität verleiht, und zur Funktionalisierung ein cyclisches Silazan der allgemeinen Formel V eingesetzt, und zwar in der Menge, die dem Amingehalt des endgültigen Produktes entsprechen soll.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel VI haben weiterhin den Vorteil, daß man sie, wenn  $u > 0$  ist, entweder mit sich selbst oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel VII kondensieren kann, gegebenenfalls mit Unterstützung eines Katalysators, um ebenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel VI herzustellen, welche jedoch ein höheres Molekulargewicht besitzen, d.h. der Zahlenwert der Zahl  $n$  steigt an. In einem besonders bevorzugten Fall steht  $n$  für eine Zahl von 15 bis 50 vor der Kondensation und 50 bis 2000 nach der Kondensation.

Bei dem Verfahren zur Herstellung von aminofunktionellem Organosiloxan der allgemeinen Formel III ist die Menge der verwendeten Silazane der allgemeinen Formel V abhängig von der Menge der zu funktionalisierenden Silanol-Gruppen. Will man jedoch eine vollständige Funktionalisierung der OH-Gruppen erreichen, so ist das Silazan in mindestens äquimolaren Mengen zuzugeben. Verwendet man das cyclische Silazan im Überschuss, so kann das nicht abreagierte Silazan im Anschluss entweder abdestilliert werden oder hydrolysiert und dann, gegebenenfalls, abgezogen werden.

Bevorzugt wird das Verfahren bei 0 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt bei mindestens 10°C bis mindestens 40°C durchgeführt. Dabei wird gegebenenfalls unter Vakuum oder unter Überdruck oder bei Normaldruck (0,1 Mpa) gearbeitet.

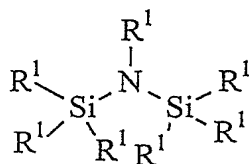
In einer bevorzugten Ausführungsform wird unter Verwendung eines Schutzgases wie z.B. Stickstoff oder Argon gearbeitet.

Bevorzugte Reaktoren sind kontinuierliche Knetter, Extruder, Ein-, Zwei- oder Mehrschneckenextruder entweder gleich- oder gegenläufig ausgeführt sowie Glasreaktoren oder statische oder dynamische Mischer. Ganz besonders bevorzugt sind Zweiwellenknetter (bzw. Zweischneckenextruder) und statische Mischer.

Das Verfahren kann sowohl unter Einbeziehung von Lösungsmitteln durchgeführt werden, oder aber auch ohne die Verwendung von Lösungsmitteln. Bei der Verwendung von Lösungsmitteln sind inerte, insbesondere aprotische Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan oder Decan und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol oder Xylol bevorzugt. Ebenfalls können Ether wie THF, Diethylether oder MTBE verwendet werden.

Die Menge des Lösungsmittels sollte ausreichen, um eine ausreichende Homogenisierung der Reaktionsmischung zu gewährleisten. Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120° C bei 0,1 MPa sind bevorzugt.

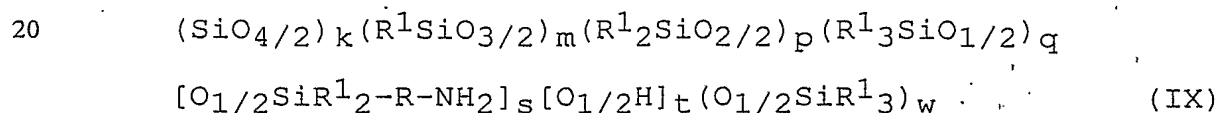
Falls Silazan der allgemeinen Formel VI zu dem Organosiloxan allgemeinen Formel IV im Unterschuss zugegeben wird, können nicht umgesetzte Si-OH Gruppen im aminofunktionellen Organosiloxan der allgemeinen Formel III verbleiben oder mit anderen Silazanen der nachstehenden allgemeinen Formel VIII umgesetzt werden:



15

VIII

Man erhält so aminofunktionelles Organosiloxan der allgemeinen Formel IX



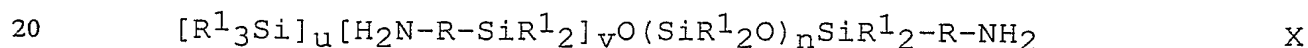
Dabei sind R, R¹, k, m, p, q und s wie oben definiert. t ist größer oder gleich 0, w ist größer 0 und s + t + w = r, wobei r in der vorstehenden allgemeinen Formel IV definiert ist.

Silazane der allgemeinen Formel VIII können gleichzeitig mit cyclischem Silazan der allgemeinen Formel V oder nach der

Umsetzung des Silazans der allgemeinen Formel V eingesetzt werden.

Aminofunktionelle Organosiloxane der allgemeinen Formel IX, die  
 5 hergestellt worden sind durch Einsatz von Silazanen der  
 allgemeinen Formel VIII und mit cyclischem Silazan der  
 allgemeinen Formel V können z.B verwendet werden zur Erhöhung  
 der Aminzahl in hochviskosen Aminosiliconen. Man erreicht  
 dadurch, daß man mit diesen Mischungen aus Aminosiliconen und  
 10 Aminosiliconharzen Mischungen erhält, die eine hohe-Aminzahl  
 mit einer hohen Viskosität vereinen. Dies ist eine Kombination,  
 die mit reinen difunktionellen Aminosiliconen so nicht erreicht  
 werden kann.

15 Werden lineare Organosiloxane der vorstehenden allgemeinen  
 Formel VII mit sowohl Silazanen der allgemeinen Formel V als  
 auch Silazanen der allgemeinen Formel VIII umgesetzt, so erhält  
 man Verbindungen der allgemeinen Formel X

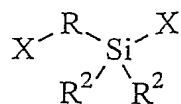


wobei  $R^1$ , R, und n wie oben definiert sind und durchschnittlich  
 $u > 0$ ,  $v < 1$  und  $u + v = 1$ .

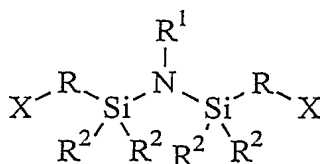
25 Diese Zweit-terminierung kann aber auch gegebenenfalls  
 unterbleiben, sie bietet jedoch hinsichtlich der Stabilität der  
 Materialien bei erhöhten Temperaturen deutliche Vorteile, da  
 Si-OH-Gruppen bei höheren Temperaturen zur Kondensation neigen  
 und so die Viskosität der erhaltenen Lösungen erhöhen.

30

Ein Silazan der allgemeinen Formel V kann hergestellt werden  
 durch ein Verfahren, bei dem Halogenalkyldialkylchlorsilan der  
 allgemeinen Formel XI



oder Bishalogenalkyltetraalkyldisilazan der allgemeinen Formel



XII

- 5 oder ein Gemisch aus Verbindungen der allgemeinen Formeln XI und XII, bei denen
- X F, Cl, Br, oder I bedeuten,
- R<sup>2</sup> die Bedeutungen von R<sup>1</sup> hat und
- R<sup>1</sup> und R die vorstehenden Bedeutungen aufweisen,
- 10 mit Ammoniak, vorzugsweise unter Druck umgesetzt wird.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

- 15 In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

**Beispiel 1:**

In einem Zweiwellenknetzer der Firma Collin, Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen wurde unter  
5 Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone ein Si-OH-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem OH-Gehalt von 1,21 % und einer Viskosität von 50 mPas mit 14,0 g/min dosiert (entspricht 169,4 mg OH/min bzw. 9,96 mmol/min). In der zweiten Heizzone wurde N-((3-Aminopropyl)-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-  
10 1-aza-2-silacyclopentan (M=230 g/mol, 97 % ig) mit 1,15 g/min zudosiert. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt programmiert: Zone 1 50°C, Zone 2 100°C, Zone 3 120°C, Zone 4 120°C, Zone 5 120°C, Zone 6 120°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. An der Düse des Extruders konnte kontinuierlich  
15 farbloses Bisaminopropyl-Polydimethylsiloxan abgenommen werden, welches abgekühlt wurde und laut Si-NMR einen Si-OH-Gehalt von < 30 ppm zeigte.

**Beispiel 2:**

20 In einem Zweiwellenknetzer der Firma Collin, Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen wurde unter Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone ein Si-OH-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem OH-Gehalt von 3,62 % und einer Viskosität von 12 mPas mit 10,0 g/min dosiert  
25 (entspricht 362 mg OH/min bzw. 21,3 mmol/min). In der zweiten Heizzone wurde N-((3-Aminopropyl)-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-silacyclopentan (M=230 g/mol, 97 % ig) mit 2,45 g/min zudosiert. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt programmiert: Zone 1 50°C, Zone 2 100°C, Zone 3 120°C, Zone 4  
30 120°C, Zone 5 120°C, Zone 6 120°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. An der Düse des Extruders konnte kontinuierlich farbloses Bisaminopropyl-Polydimethylsiloxan abgenommen werden,

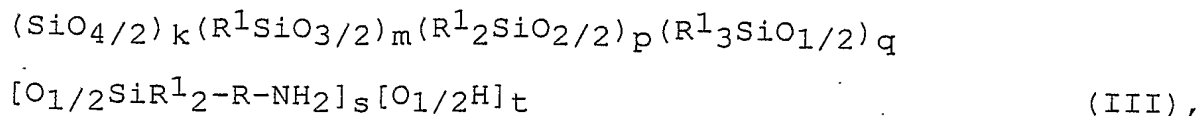
welches abgekühlt wurde und laut Si-NMR einen Si-OH-Gehalt von < 50 ppm zeigte.

**Beispiel 3:**

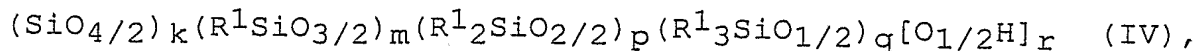
- 5 In einem Zweiwellenknetzer der Firma Collin, Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen wurde unter Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone ein Si-OH-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem OH-Gehalt von 0,34 % und einer Viskosität von 450 mPas mit 10,0 g/min dosiert
- 10 (entspricht 34 mg OH/min bzw. 2,0 mmol/min). In der zweiten Heizzone wurde N-((3-Aminopropyl)-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-silacyclopentan (M=230 g/mol, 97 % ig) mit 0,238 g/min zudosiert. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt programmiert: Zone 1 50°C, Zone 2 100°C, Zone 3 120°C, Zone 4
- 15 120°C, Zone 5 120°C, Zone 6 120°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. An der Düse des Extruders konnte kontinuierlich farbloses Bisaminopropyl-Polydimethylsiloxan abgenommen werden, welches abgekühlt wurde und laut Si-NMR einen Si-OH-Gehalt von < 28 ppm zeigte.

## Patentansprüche

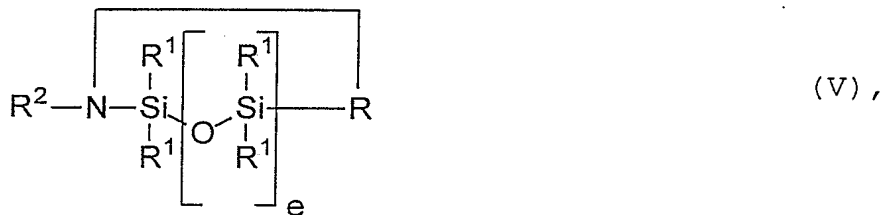
1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von  
aminofunktionellem Organosiloxan der allgemeinen Formel  
5 III,



10 bei dem Organosiloxan allgemeinen Formel IV



15 mit cyclischem Silazan der allgemeinen Formel V



umgesetzt wird, wobei

- R einen divalenten Si-C und Si-N gebundenen, gegebenenfalls  
Cyano- oder halogensubstituierten C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoff-  
25 Rest, in dem eine oder mehrere, einander nicht benachbarte  
Methylen-einheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-,  
oder -OCOO-, -S-, oder -NR<sup>x</sup>- ersetzt sein können und in dem  
eine oder mehrere, einander nicht benachbarte  
Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt  
30 sein können, wobei zwischen Silicium-Atom und  
Stickstoffatom des Ringes mindestens 3 und maximal 6 Atome  
angeordnet sind,

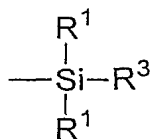


$R^x$  Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten  $C_1$ - $C_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest,

$R^1$  ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO,  $-NR^x_2$ , -COOH,  $-COOR^x$ , -Halogen, -Acryl, -

5 Epoxy, -SH, -OH oder  $-CONR^x_2$  substituierten Si-C gebundenen  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder  $C_1$ - $C_{15}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder  $-NR^x$  ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können,

$R^2$  Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten  $C_1$ - $C_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest oder einen Rest  
15 der allgemeinen Formel VIII sein kann



(VIII),

wobei

$R^3$  Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN,  $-NR^x$  oder  
20 Halogen substituierten  $C_1$ - $C_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest,

e Werte von größer oder gleich 0,

s Werte von mindestens 1,

r Werte von mindestens 1,

s + t den Wert von r und

25 k + m + p + q Werte von mindestens 2 bedeuten,

wobei das Silazan der allgemeinen Formel V und das Organosiloxan der allgemeinen Formel IV kontinuierlich einem Reaktor zugeführt werden, dort vermischt werden,

miteinander reagieren und anschließend aus dem Reaktorbereich entfernt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Reaktor ausgewählt wird aus kontinuierlichen Knetern, Extrudern, Glasreaktoren, statischen und dynamischen Mischern.

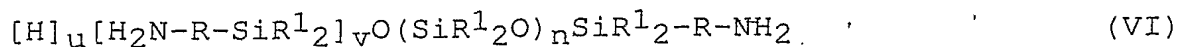
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem R ein unverzweigter C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest ist, der substituiert sein kann mit Halogenatomen.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem R<sup>1</sup> Methyl, Ethyl, Phenyl, Vinyl oder Trifluorpropyl bedeutet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die Summe von k, m, p, q, s und t eine Zahl von 2 bis 20000 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem Harze hergestellt werden, bei denen 5 % < k + m < 90 %, bezogen auf die Summe von k, m, p, q, r, s und t ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6 bei dem lineares Organosiloxan der allgemeinen Formel VI,



aus Organosiloxan der allgemeinen folgenden Formel VII



mit cyclischem Silazan der vorstehenden allgemeinen Formel V hergestellt wird, wobei

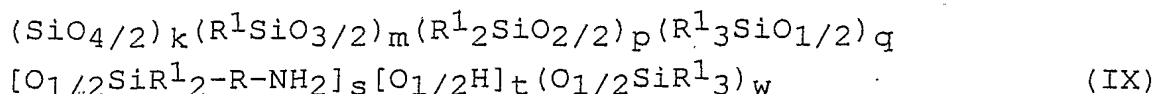
u die Werte 0 oder 1,

v die Werte 1 - u und

n eine Zahl von 1 bis 20000 bedeuten.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, wobei das Verfahren bei 0°C bis 100°C durchgeführt wird.

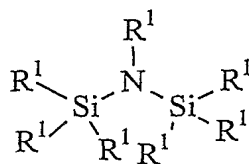
5 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, bei dem aminofunktionelles Organosiloxan der allgemeinen Formel IX



10

hergestellt wird, indem Silazan der allgemeinen Formel VI zu dem Organosiloxan allgemeinen Formel IV im Unterschuss zugegeben wird, und nicht umgesetzte Si-OH Gruppen im aminofunktionellen Organosiloxan der allgemeinen Formel III mit Silazanen der nachstehenden allgemeinen Formel VIII

15



VIII

20 umgesetzt werden, wobei  
 R, R¹, k, m, p, q und s wie in Anspruch 1 definiert sind,  
 t größer oder gleich 0 ist,  
 w größer 0 ist und  
 s + t + w = r gilt.

25

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem Silazane der allgemeinen Formel VIII nach der Umsetzung des Silazans der allgemeinen Formel V eingesetzt werden.

11. Verfahren Anspruch 1 bis 10, bei dem als Silazan der allgemeinen Formel (V) N-((3-Aminopropyl)-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-silacyclopentan verwendet wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001968

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G77/26 C07F7/08 C07F7/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 586 240 A (DOW CORNING CORPORATION) 9 March 1994 (1994-03-09) page 4, line 41 - page 5, line 58 page 16, line 3 - line 42 claims 8-14	1,2,4,5, 7
Y		1-8
Y	DE 100 51 886 C1 (CONSORTIUM FUER ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 10 January 2002 (2002-01-10) cited in the application paragraph '0028!; claims	1-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2005

Date of mailing of the international search report

31/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hein, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/JP2005/001968

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 146 250 A (SPEIER JOHN L) 25 August 1964 (1964-08-25) cited in the application column 4, line 63 - column 5, line 55 examples 2,12 claims 16,17 -----	1-11
Y	US 4 528 324 A (CHUNG ET AL) 9 July 1985 (1985-07-09) column 3, line 30 - column 4, line 9 column 17, line 63 - column 21, line 33 column 19, line 1 - column 21, line 34 claims 1,2,32,54 -----	9
A	WO 03/014194 A (CONSORTIUM FUER ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH; SCHAEFER, OLIVER; DEL) 20 February 2003 (2003-02-20) page 5, line 5 - page 6, line 2 examples 1,2 claim 1 -----	1-8,11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
P. P2005/001968

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0586240	A	09-03-1994	US 5276123 A DE 69306698 D1 DE 69306698 T2 EP 0586240 A2 JP 6172536 A	04-01-1994 30-01-1997 26-06-1997 09-03-1994 21-06-1994
DE 10051886	C1	10-01-2002	CN 1349993 A ,C DE 50100160 D1 EP 1201699 A1 JP 2002128896 A PL 350177 A1 US 2002049296 A1	22-05-2002 15-05-2003 02-05-2002 09-05-2002 22-04-2002 25-04-2002
US 3146250	A	25-08-1964	DE 1187613 B FR 1335705 A GB 991037 A	25-02-1965 23-08-1963 05-05-1965
US 4528324	A	09-07-1985	JP 1763681 C JP 4055225 B JP 59096163 A	28-05-1993 02-09-1992 02-06-1984
WO 03014194	A	20-02-2003	DE 10137855 A1 CN 1537128 A DE 50201180 D1 WO 03014194 A1 EP 1412416 A1 JP 2004536954 T PL 365479 A1 US 2004210024 A1	27-02-2003 13-10-2004 04-11-2004 20-02-2003 28-04-2004 09-12-2004 10-01-2005 21-10-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP2005/001968

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G77/26 C07F7/08 C07F7/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 586 240 A (DOW CORNING CORPORATION) 9. März 1994 (1994-03-09) Seite 4, Zeile 41 - Seite 5, Zeile 58 Seite 16, Zeile 3 - Zeile 42 Ansprüche 8-14	1, 2, 4, 5, 7
Y		1-8
Y	DE 100 51 886 C1 (CONSORTIUM FUER ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 10. Januar 2002 (2002-01-10) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0028!; Ansprüche	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hein, F



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 146 250 A (SPEIER JOHN L) 25. August 1964 (1964-08-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 63 – Spalte 5, Zeile 55 Beispiele 2,12 Ansprüche 16,17 -----	1-11
Y	US 4 528 324 A (CHUNG ET AL) 9. Juli 1985 (1985-07-09) Spalte 3, Zeile 30 – Spalte 4, Zeile 9 Spalte 17, Zeile 63 – Spalte 21, Zeile 33 Spalte 19, Zeile 1 – Spalte 21, Zeile 34 Ansprüche 1,2,32,54 -----	9
A	WO 03/014194 A (CONSORTIUM FUER ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH; SCHAEFER, OLIVER; DEL) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Seite 5, Zeile 5 – Seite 6, Zeile 2 Beispiele 1,2 Anspruch 1 -----	1-8,11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
 PCT/JP2005/001968

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0586240	A	09-03-1994	US	5276123 A	04-01-1994
			DE	69306698 D1	30-01-1997
			DE	69306698 T2	26-06-1997
			EP	0586240 A2	09-03-1994
			JP	6172536 A	21-06-1994
DE 10051886	C1	10-01-2002	CN	1349993 A , C	22-05-2002
			DE	50100160 D1	15-05-2003
			EP	1201699 A1	02-05-2002
			JP	2002128896 A	09-05-2002
			PL	350177 A1	22-04-2002
			US	2002049296 A1	25-04-2002
US 3146250	A	25-08-1964	DE	1187613 B	25-02-1965
			FR	1335705 A	23-08-1963
			GB	991037 A	05-05-1965
US 4528324	A	09-07-1985	JP	1763681 C	28-05-1993
			JP	4055225 B	02-09-1992
			JP	59096163 A	02-06-1984
WO 03014194	A	20-02-2003	DE	10137855 A1	27-02-2003
			CN	1537128 A	13-10-2004
			DE	50201180 D1	04-11-2004
			WO	03014194 A1	20-02-2003
			EP	1412416 A1	28-04-2004
			JP	2004536954 T	09-12-2004
			PL	365479 A1	10-01-2005
			US	2004210024 A1	21-10-2004